

# Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07266703  
PUBLICATION DATE : 17-10-95

APPLICATION DATE : 31-03-94  
APPLICATION NUMBER : 06083721

APPLICANT : RICOH CO. LTD;

INVENTOR : YASHIRO TORU;

INT.CL. : B41M 5/26 G03C 1/73 G11B 7/00 G11B 7/24

TITLE : OPTICAL RECORDING MEDIUM AND FORMATION OF DATA RECORDING DISK  
USING THE SAME

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain an optical recording medium enabling short wavelength/high linear velocity recording by a write-once CD using a dye excellent in lightfastness by providing a light absorbing layer based on a phthalocyanine dye A and a dye B respectively satisfying specific conditions.

CONSTITUTION: In an optical recording medium wherein at least a light absorbing layer and a reflecting layer are successively laminated on a substrate, the light absorbing layer is based on a phthalocyanine dye A satisfying conditions (a) of  $710\text{nm} \leq \lambda_{\text{max}} \leq 750\text{nm}$  (i),  $\mu\lambda_{\text{max}} \geq 2 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$  (ii),  $\mu m_{680} \leq 0.4 \mu\lambda_{\text{max}}$  (iii) and  $\mu\lambda_{\text{max}} \leq \mu m_{780} \leq 0.2 \mu\lambda_{\text{max}}$  is the max. absorption wavelength in a film state,  $\mu\lambda_{\text{max}}$  is the absorption coefficient of a film and  $\mu m_{680}$  and  $\mu m_{780}$  are absorption coefficients of the film at wavelengths of 680 and 780nm) and a dye B satisfying a condition (b) having absorption at a wavelength of 680nm in a film state and substantially having no absorption of a wavelength of 780nm.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-266703

(43) 公開日 平成7年(1995)10月17日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
G 0 3 C 1/73				
G 1 1 B 7/00		N 9464-5D		
7/24	5 1 6	7215-5D		
		9121-2H	B 4 1 M 5/ 26	Y
			審査請求 未請求 請求項の数7	FD (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-83721

(22) 出願日 平成6年(1994)3月31日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 上田 裕

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72) 発明者 八代 徹

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 光記録媒体及びそれを用いた情報記録ディスクの作成方法

(57) 【要約】

【目的】 波長680nmで高線速記録可能な光記録媒体、及びそれを用いた情報記録ディスクの作成方法を提供する。

【構成】 染料で光吸収層を形成した追記型CDに適した光記録媒体において、波長700～800nmでCD線速又は倍速記録について不都合はないが波長680nmで感度不足な色素Aと、680nmで感度を有し780nmでは完質的に感度をもたない色素Bとを併用して、光吸収層を形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に少なくとも光吸収層、反射層を順次積層した光記録媒体において、前記光吸収層が下記 (イ) の要件を充たすフタロシアニン色素 A 及び下記 (ロ) の要件を充たす色素 B を主成分としてなることを特徴とする光記録媒体。

(イ)

i)  $710\text{ nm} \leq \lambda_{\text{max}} \leq 750\text{ nm}$

ii)  $\mu_{\lambda_{\text{max}}} \geq 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$

iii)  $\mu_{680} \leq 0.4 \mu_{\lambda_{\text{max}}}$  かつ

iv)  $\mu_{\lambda_{\text{max}}} \leq \mu_{780} \leq 0.2 \mu_{\lambda_{\text{max}}}$

(但し、 $\lambda_{\text{max}}$  : 膜状態での最大吸収波長、 $\mu_{\lambda_{\text{max}}}$  :  $\lambda_{\text{max}}$  における膜の吸収係数、 $\mu_{680}$ 、 $\mu_{780}$  : 波長 680 nm、780 nm における膜の各々の吸収係数を表わす。) であること

(ロ) 膜状態で波長 680 nm に吸収を有しかつ 780 nm に実質的に吸収を有しないこと

【請求項 2】 前記の光吸収層に占める色素 B の含量比率がフタロシアニン色素 A に対し 50 モル % 以下である請求項 1 記載の光記録媒体。

【請求項 3】 前記色素 B がフタロシアニン色素である請求項 1 又は 2 記載の光記録媒体。

【請求項 4】 前記色素 B がスクアリリウム色素である請求項 1 又は 2 記載の記録媒体。

【請求項 5】 前記色素 B がシアニン色素である請求項 1 又は 2 記載の光記録媒体。

【請求項 6】 前記フタロシアニン色素 B の最大吸収波長が 680 nm 以下である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 7】 波長 670 ~ 690 nm の半導体レーザを使用した光ピックアップを有する光ディスク記録装置を用いて、請求項 1 ~ 6 記載のいずれかの光記録媒体に情報を記録することを特徴とする情報記録ディスクの作成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は改良された光学特性を有する光記録媒体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、追記型 CD (コンパクトディスク) の開発が活発化してきている。これは、従来の CD と異なりユーザが情報を記録することが可能で且つ記録後の信号は従来の CD の規格を満足するため、市販 CD プレーヤで再生可能であるという特徴をもつ。このようなメディアを実現する方法として、特開平 2-42652 号公報においては、基板上に色素をスピンコーティングして光吸収層を設け、その背後に金属反射層を設けることが提案されている。更に、後の特開平 2-132656 号公報に述べられているように、光吸収層の複素屈折率や膜厚を適当に選ぶことにより、記録後の信号が C

D 規格を満足するようになり、追記型 CD が実現できる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、特開平 2-42652 号公報及び特開平 2-132656 号公報で示されている色素は主にシアニン色素であり、これを用いた追記型 CD は、耐光性の点ではまだ十分とはいえないものではない。そこで、より耐光性の優れた色素であるフタロシアニン色素を用いた追記型 CD が開発されつつある。そこで用いられるフタロシアニン色素は、追記型 CD に要求される光学特性、即ち記録再生波長における高反射率及び適度な吸収率を満足するため、その膜の吸収スペクトルは図 1 のようになる。従来の一般的なフタロシアニン色素膜の吸収スペクトルは例えば図 2 のような形状であり、これに比べ図 1 のように吸収バンド幅を狭くすることで記録再生波長 (770 ~ 800 nm) における高屈折率を実現し、上記の要求特性を満たしている。

【0004】 追記型 CD の記録には一般の CD プレーヤと同様に波長 770 ~ 800 nm の半導体レーザ光を用いるのが普通である。追記型 CD はこの波長域において十分な反射率を得るために、記録に必要な吸収率は必要最低限に設定されている。即ち記録感度は CD 線速

(1.2 m/s ~ 1.4 m/s) ないしその倍速程度の線速に対しては充分であるが、更に高線速では感度不足となる。追記型 CD の利用法の 1 つとして CD 出版のように同一内容のディスクを多数枚作成する (記録する) 用途が考えられるが、この場合、1 枚のディスクを作成するのに要する時間は記録線速が速い程短縮される。そこで追記型 CD に用いられる色素の吸収スペクトルに着目し、より吸収率の高い波長域で記録を行えば、記録感度が向上し、高線速記録が可能となる。具体的には現在より短波長域で吸収が増大するが、光源の半導体レーザ波長は実際には任意に選べず、680 nm 帯の半導体レーザを用いるのが現実的である。現在追記型 CD に一般的に用いられるシアニン色素の吸収スペクトルは図 3 の如くであり、680 nm における吸収率は極めて高く、この方法での高線速記録が可能である。しかし上記のフタロシアニン色素を用いた場合、図 1 からわかるように、680 nm での吸収があまり高くないため、シアニン色素の場合ほど高線速で記録することが出来ないという欠点がある。

【0005】 従って、本発明の目的は、耐光性の優れたシアニン色素を用いた追記型 CD であって短波長・高線速記録可能な光記録媒体、及びその光記録媒体を用いた情報記録ディスクの作成方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の第 1 は、基板上に少なくとも光吸収層、反射層を順次積層した光記録媒体であって、その光吸収層が下記 (イ) の要件を充たす

“フタロシアニン色素A”及び下記(ロ)の条件を充たす“色素B”を主成分としていることを特徴とするものである。

(イ)膜状態での最大吸収波長を $\lambda_{max}$ 、 $\lambda_{max}$ における膜の吸収係数を $\mu_{\lambda_{max}}$ 、波長680nm、波長780nmにおける膜のそれぞれの吸収係数を $\mu_{680}$ 、 $\mu_{780}$  ( $\mu$ は膜の吸収係数であり、 $I = I_0 \exp(-\mu d)$ で定義される量である。d:膜厚(cm)、 $I_0$ :入射光強度、 $I/I_0$ :膜厚dの透過率)とした場合、

- i)  $710 \text{ nm} \leq \lambda_{max} \leq 750 \text{ nm}$
- ii)  $\mu_{\lambda_{max}} \geq 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$
- iii)  $\mu_{680} \leq 0.4 \mu_{\lambda_{max}}$  かつ
- iv)  $\mu_{\lambda_{max}} \leq \mu_{780} \leq 0.2 \mu_{\lambda_{max}}$  であること。

(ロ)膜状態で波長680nmに吸収を有し、かつ、780nmに実質的に吸収を有しないこと。

【0007】本発明の第2は情報記録ディスクの作成方法であって、上記本発明の第1の光記録媒体を用いその光吸収層に占める色素Bの含量比率がフタロシアニン色素Aに対し50モル%以下であることを特徴とするものである。

【0008】以下に本発明をさらに詳細に説明する。本発明の光記録媒体においては、フタロシアニン色素Aと色素Bとを併用することによって良好な光吸収層が形成されるような手段が採用されている。先に触れたように、フタロシアニン色素Aを単独で光吸収層に用いた場合、波長700~800nmでのCD線速或いは倍速記録について不都合は生じないが、波長680nm帯でのより高線速記録のためには感度不足である。なお、色素Bにいう“実質的に吸収をもたない”とは色素Bが有機色素であるから完全に吸収が零ではありえないので、吸収が無視しうる程度、ということの意味している(図4)。

【0009】フタロシアニン色素Aは前記(イ)の条件を充たすものであれば、多少の構造がちがうものであっても使用出来る。一方、色素Bについても前記(ロ)の条件を充たすものであれば種類は限定されない。色素Bの代表例としては、フタロシアニン色素、スクアリウム色素、シアニン色素、ポリメチン色素、アズレニウム色素、クロコニックメチン色素、ビリリウム色素、トリアリールメタン色素、テトラヒドロコリン色素、アゾ系色素、アントラキノ系色素等挙げられる。

【0010】本発明の追記型CDの諸特性は主にフタロシアニン色素Aが担っているため、色素Bの添加量を多くすると特性を損なう虞れがある。従って、その添加量はフタロシアニン色素Aに対し50モル%以下、望ましくは30モル%以下である。少量の添加で波長680nmの吸収付与を効果的に行なうためには色素Bの波長680nmにおける吸収は高い方がよい。従って、色素B

の膜状態での最大吸収波長 $\lambda_{max}$ は680nm近傍であることが望ましい。また、色素Bの波長780nmにおける屈折率が低い場合、光吸収層全体の屈折率低下を招き、反射率低下につながるため、色素Bの波長780nmにおける屈折率は高い程望ましい。そのためには色素Bの $\lambda_{max}$ は680nm近傍で780nmに近い側を選ぶのが望ましい。

【0011】光吸収層材料としては、前記のフタロシアニン色素A及び色素Bのみでなく、これらに加えて、従来より情報記録媒体の記録材料として知られている任意の色素を混合して用いることができる。このような色素としては、フタロシアニン色素A及び/又は色素Bと一部で重複するが、例えば、シアニン系色素、ビリリウム系・チオビリリウム系色素、アズレニウム系色素、スクワリリウム系色素、Ni、Crなどの金属錯塩系色素、ナフトキノ系・アントラキノ系色素、インドフェノール系色素、インドアニリン系色素、トリフェニルメタン系色素、トリアリールメタン系色素、アミニウム系・ジインモニウム系色素及びニトロソ化合物を挙げることができる。更に、必要に応じて他の第3成分、例えばバインダー、安定剤等を含有させることができる。なお、光吸収層の膜厚は、100~5000Åが好ましく、特に500~3000Åが望ましい。光吸収層の膜厚が、この範囲より薄くなると記録感度が低下し、また厚くなると反射率が低下するからである。

【0012】本発明において使用する基板は、従来の情報記録媒体の基板として用いられている各種の材料から任意に選択することができる。基板材料の例としては、ポリメチルメタクリレートのようなアクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、アモルファスポリオレフィン、ポリエステル、ソーダ石灰ガラス等のガラス及びセラミックスを挙げることができる。特に寸法安定性、透明性及び平面性などの点から、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、アモルファスポリオレフィン、ポリエステル及びガラスなどを挙げることができる。

【0013】光吸収層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善、接着力の向上及び光吸収層の変質の防止の目的で、下塗層が設けられてもよい。下塗層の材料としては、例えば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸/メタクリル酸共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリルアミド、スチレン/スルホン酸共重合体、スチレン/ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル/塩化ビニル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質、シランカップリング剤などの有機物質：及

び無機酸化物 ( $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等)、無機フッ化物 ( $\text{MgF}_2$ ) などの無機物質を挙げることができる。なお、下塗層の層厚は一般に  $0.005 \sim 20 \mu\text{m}$  の範囲にあり、好ましくは  $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲である。

【0014】また、基板 (又は下塗層) 上には、トラッキング用溝又はアドレス信号等の情報を表わす凹凸の形成の目的で、プレグループ層が設けられてもよい。プレグループ層の材料としては、アクリル酸のモノエステル、ジエステル、トリエステル及びテトラエステルのうちの少なくとも一種のモノマー (又はオリゴマー) と光重合開始剤との混合物を用いることができる。

【0015】更に、光吸収層の上には、S/N比、反射率の向上及び記録時における感度の向上の目的で、反射層が設けられてもよい。反射層の材料である光反射性物質はレーザー光に対する反射率が高い物質であり、その例としては、Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ca、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Siなどの金属及び半金属を挙げることができる。これらのうちで好ましいものはAu、Al及びAgである。これら物質は単独で用いてもよいし、あるいは二種以上の組合せで又は合金として用いてもよい。なお、反射層の層厚は一般に  $100 \sim 3000 \text{\AA}$  の範囲にある。また、反射層は基板と光吸収層との間に設けられてもよく、この場合には情報の記録再生は光吸収層側 (基板とは反対の側) から行なわれる。

【0016】また、光吸収層 (又は反射層) の上には、光吸収層などを物理的及び化学的に保護する目的で保護層が設けられてもよい。この保護層は、基板の光吸収層が設けられていない側にも耐傷性、耐湿性を高める目的で設けられてもよい。保護層に用いられる材料の例としては、Si、O、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 等の無機物質、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂を挙げることができる。なお、保護層の層厚は一般的には  $500 \text{\AA} \sim 50 \mu\text{m}$  の範囲にある。

【0017】実際に、本発明の光記録媒体を製造するには、表面に情報ビット及び／又は案内溝が形成された基板上に、直接又は他の層を介して前記のフタロシアニン色素A及び色素Bを主成分とする光吸収層を塗布成膜手段により設け、その上に直接又は他の層を介して光反射層を真空成膜手段により設け、更にその上に必要に応じて保護層を設ける。即ち、この製造方法を整理すれば下記のa、b及びcの工程からなる。

#### 【0018】a工程 (光吸収層形成工程)

先ず表面に情報ビット及び／又は案内溝が形成されている基板上に、直接又は他の層を介して、前記のフタロシアニン色素A及び色素Bを主成分とする光吸収層が塗布成膜手段により設けられる。即ち、前記のフタロシアニ

ン色素A及び色素Bを溶媒に溶解し塗布液として基板上にコートすることにより、光吸収層が形成される。この塗布液を調製するための溶媒としては、公知の有機溶媒 (例えばアルコール、セルソルブ、ハロゲン化炭素、ケトン、エーテル等) を使用することができる。また、光吸収層の形成手段としては、蒸着法、LB法、スピニングコート法等が挙げられるが、光吸収層の濃度、粘度、溶剤の乾燥温度を調節することにより層厚を制御できるため、スピニングコート法が望ましい。

【0019】なお、光吸収層が設けられる側の基体表面に下塗層を設けることが、基板表面の平面性の改善や接着力の向上あるいは光吸収層の変質防止等の目的で、行なわれてもよい。この場合の下塗層は、例えば前述した下塗層用物質を適当な溶剤に溶解又は分散して塗布液を調製したのち、この塗布液をスピニングコート、ディップコート、エクストルージョンコートなどの塗布法により基板表面に塗布することにより形成することができる。

#### 【0020】b工程 (光反射層形成工程)

次に光吸収層上に直接又は他の層を介して光反射層が真空成膜手段により設けられる。即ち、前述した光反射性物質を、例えば蒸着、スパッタリング又はイオンプレーティングすることにより、光反射層が光吸収層の上に形成される。

#### 【0021】c工程 (保護層形成工程)

光反射層上に保護層が設けられる。即ち、前述した無機物質や種々の樹脂からなる保護層用材料を用いる。特に紫外線硬化型樹脂を用いるのが好ましく、該樹脂をスピニングコート後、紫外線照射により硬化して形成される。

【0022】続いて、本発明の情報記録ディスクの作成方法について説明する。この情報記録ディスクは前記の光記録媒体を用い、これに波長  $670 \sim 690 \text{nm}$  の半導体レーザーを使用した光ピックアップを有する光ディスク記録装置を用いて行なう。この情報記録方法自体は一般に用いられている追記型光ディスクへの情報記録方法と同様であり、従って、本発明の情報記録ディスクの作成方法は記録媒体そのものに特徴があるといえる。

#### 【0023】

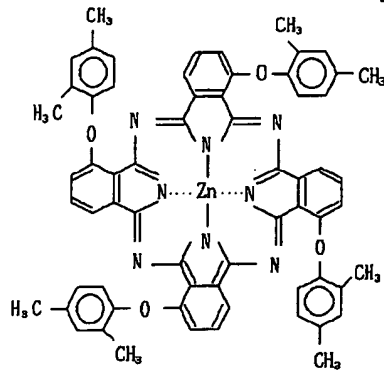
【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。

#### 【0024】実施例1

下記の式(I)で表わされるフタロシアニン色素 (色素A) と式(II)で表わされるフタロシアニン色素 (色素B) とをモル比  $100:20$  の割合で混合したもの  $3$  重量部を2-エトキシエタノール  $100$  重量部に溶解して塗布液とした。厚さ約  $1.2 \text{mm}$  のポリカーボネート基板上に上記塗布液を用いてスピニングコート法により厚さ約  $1300 \text{\AA}$  の光吸収層を形成した。更にその上にスパッタリング法により約  $1000 \text{\AA}$  厚の金の反射層を設け、更にその上にUV硬化型樹脂をスピニングコートしてUV硬化させ、約  $5 \mu\text{m}$  厚の保護層を設け追記型CDを作

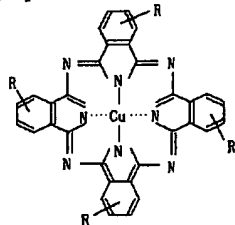
成した。

【化1】



..... (I)

【化2】



..... (II)

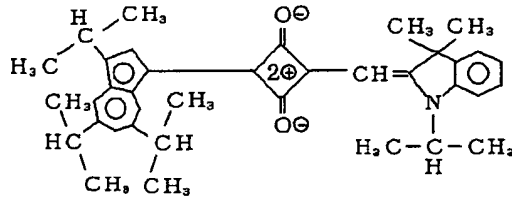
(R:  $-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ )

(C. I. ソルベントブルー25)

#### 【0025】実施例2

色素B<sub>1</sub>を下記式(III)で表わされるスクアリリウム色素(色素B<sub>2</sub>)に代えた以外は実施例1と同様にして(但し、色素Aと色素B<sub>2</sub>とのモル比は100:10とした)追記型CDを作成した。

【化3】



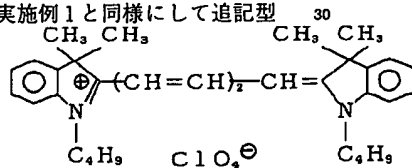
..... (III)

#### 【0026】実施例3

色素B<sub>1</sub>を下記一般式(IV)で表わされるシアニン色素(B<sub>3</sub>)に代えた以外は実施例1と同様にして追記型

CDを作成した。

【化4】



..... (IV)

#### 【0027】比較例1

色素B<sub>1</sub>を用いなかった以外は実施例1と同様にして追記型CDを作成した。

【0028】これら4種の光記録媒体について、波長680nm、NA0.55のピックアップを搭載した光ディスク評価装置(パルステック工業社製、DDU-1000)を用い、7.9MHzの矩形パルス列を線速14m

/sで記録(EFM信号の3Tビット列を標準の10倍速で記録することに相当)するに要する記録パワー、記録信号のC/N、及び波長780nmにおける反射率(R<sub>top</sub>(780))を調べた。結果をまとめて表1に示す。表1から、

【表1】

	所要パワー	C/N	R top (780)
実施例1	18.5mW	50dB	71%
実施例2	16.5mW	52dB	69%
実施例3	15.5mW	52db	72%
比較例	20mWでも不足	—	74%

色素B（色素B<sub>1</sub>，色素B<sub>2</sub>，色素B<sub>3</sub>）の添加により780nmでの反射率を確保しつつ、波長680nm帯での記録感度が向上されることが判る。

【0029】

【発明の効果】請求項1の発明によれば、特定な性質を有する二種の色素を併用したことにより、波長670nm～690nmで最も吸収の良好な光記録媒体が得られる。請求項2、3、4、5及び6の発明によれば、680nm帯での光吸収が更に向上する。請求項7の発明によれば、良質の情報記録CDが得られる。

10 【図面の簡単な説明】

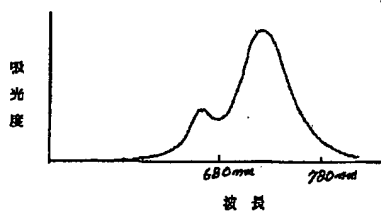
【図1】好ましいフタロシアニン色素膜の吸収スペクトルを表わした図。

【図2】一般のフタロシアニン色素膜の吸収スペクトルを表わした図。

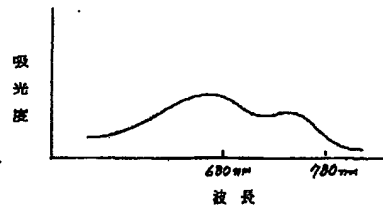
【図3】追記型CDに一般的に用いられているシアニン色素の吸収スペクトルを表わした図。

【図4】色素Bの吸収スペクトルを説明するための図である。

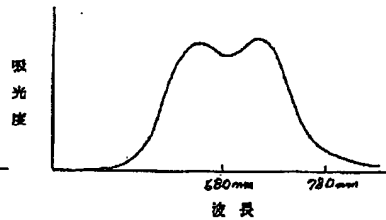
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

